

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-319370

(43)Date of publication of application : 21.11.2000

(51)Int.Cl.

C08G 63/82

D01F 6/62

(21)Application number : 11-132839

(71)Applicant : TEIJIN LTD

(22)Date of filing : 13.05.1999

(72)Inventor : YAMAMOTO TOMOYOSHI

(54) PRODUCTION OF POLYESTER

(57)Abstract:

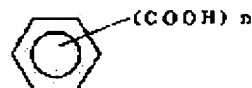
PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polyester having satisfactory color tone, capable of manifesting an excellent heat stability in molten state, having improved moldability by carrying out a polycondensation reaction of ethylene glycol ester and/or their low polymer in the presence of a specific catalyst.

SOLUTION: This polyester is obtained by polycondensating (A) ethylene glycol ester of a divalent aromatic carboxylic acid and/or their low polymer in the presence of a catalyst (B) a reaction product of a titanium compound obtained by previously reacting (i) a compound of formula I (R is a C₂ alkyl) and a polyvalent aromatic carboxylic acid (acid anhydride) of formula II (n is 2-4) and (ii) a phosphorus compound of formula III (R is H or a C₂ alkyl; n is 0-3) in a molar ratio of 1/1-1/5.

The preferable amount of the component B is 10-40 mmol% in terms of titanium atom based on whole acid components composing the polyester.

Ti (OR)₄

I



II



III

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 11.03.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 01.03.2005

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

A 69 T

(11) 特許出願公開番号

特開2000-319370

(P 2 0 0 0 - 3 1 9 3 7 0 A)

(43) 公開日 平成12年11月21日 (2000. 11. 21)

| (51) Int. Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | ターマコード (参考) |
|----------------------------|------|------------|-------------|
| C08G 63/82 | | C08G 63/82 | 4J029 |
| D01F 6/62 | 306 | D01F 6/62 | 306 E 4L035 |

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平11-132839

(22) 出願日 平成11年 5 月13日 (1999. 5. 13)

(71) 出願人 000003001
帝人株式会社
大阪府大阪市中央区南本町 1 丁目 6 番 7 号
(72) 発明者 山本 智義
愛媛県松山市北吉田町77番地 帝人株式会
社松山事業所内
(74) 代理人 100085224
弁理士 白井 重隆

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリエステルの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 良好な色調を有し、溶融熱安定性に優れ、かつ成形性が改善されたポリエステルの製造方法を提供すること。

【解決手段】 二官能性芳香族カルボン酸のエチレンジリコールエステルおよび／またはその低重合体を触媒の存在下重縮合反応させてポリエステルを製造するに際し、該触媒として特定のチタン化合物とリン化合物をモル比 1 / 1 ~ 1 / 5 であらかじめ反応させて得られる反応生成物を使用する。

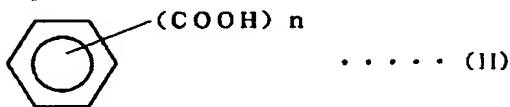
【特許請求の範囲】

【請求項1】 二官能性芳香族カルボン酸のエチレングリコールエステルおよび／またはその低重合体を触媒の存在下に重縮合反応させてポリエステルを製造するに際し、この触媒として、下記一般式 (I) で表される化合物 (I) と下記一般式 (II) で表される芳香族多価カルボン酸またはその無水物 (II) とをあらかじめ反応させたチタン化合物と、下記一般式 (III) で表されるリン化合物 (III) とをモル比 1/1 ~ 1/5 であらかじめ反応させて得られる反応生成物を使用することを特徴とするポリエステルの製造方法。

$$\text{Ti}(\text{OR})_4 \quad \dots\dots (I)$$

(式中、Rは炭素数2以上のアルキル基を示す。)

【化1】



(式中、nは2~4の整数を表す。)

$$(\text{RO})_3\text{P}(\text{=O})(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH} \quad \dots\dots (III)$$

(式中、Rは水素原子または炭素数1以上のアルキル基、nは0~3の整数を示す。)

【請求項2】 上記反応生成物の添加量が、ポリエステルの構成する全酸成分を基準として、チタン原子換算で10~40mmol%である請求項1記載のポリエステルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、良好な色調を有し、熔融熱安定性に優れ、かつ、成形性が改善されたポリエステルの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 二官能性カルボン酸を酸成分とし、エチレングリコールをグリコール成分とするポリエステル、特にポリエチレンテレフタレートおよびポリエチレンナフタレートは、その機械的、物理的、化学的性能が優れているため、繊維、フィルム、その他の成形物に広く利用されている。上記ポリエステル、例えば、ポリエチレンテレフタレートは、通常、テレフタル酸とエチレングリコールとを直接エステル化反応させるか、テレフタル酸ジメチルのごときテレフタル酸の低級アルキルエステルとエチレングリコールとをエステル交換反応させるか、またはテレフタル酸とエチレンオキサイドとを反応させるかして、テレフタル酸のグリコールエステルおよび／またはその低重合体を生成させ、次いでこのテレフタル酸のグリコールエステルおよび／またはその低重合体を重合触媒の存在下で減圧加熱して所定の重合度になるまで重縮合反応させることによって製造されている。この重縮合反応では、使用する触媒の種類によっては、

反応速度および得られるポリエステルの品質が大きく左右される。

【0003】 従来、ポリエチレンテレフタレートの重縮合触媒として、アンチモン化合物が、優れた重縮合触媒性能を有し、色調の良好なポリエステルが得られるなどの理由から、最も広く使用されている。しかしながら、アンチモン化合物を触媒として使用した場合、得られるポリエステルの長時間にわたって紡糸すると、口金孔周辺に異物（以下「口金異物」と称す）が付着堆積し、熔融ポリマー流れの曲がり現象（ベンディング）が発生し、これが原因となって、紡糸、延伸工程で毛羽や断糸などを発生するといった成形性の問題がある。一方、アンチモン化合物以外の触媒として、チタンテトラブトキシド（TBT）のようなチタン化合物が知られており、該チタン化合物を使用した場合、得られるポリエステルは、上記のような成形性の問題は発生しないものの、ポリエステル自身が黄色く着色し、熔融熱安定性も悪いといった問題がある。

【0004】 上記課題のうち、着色の問題を改善するため、特公昭48-2229号公報には水酸化チタンを使用する方法が示されており、また特公昭47-26597号公報にはα-チタン酸を使用することが示されている。しかしながら、前者の方法では水酸化チタンの粉末化が容易でなく、一方、後者の方法ではα-チタン酸が変質し易いなど、その保存、取り扱いが容易でなく、いずれも工業的に採用するには適当な方法ではない。また、特公昭59-46258号公報には、チタンテトラブトキシドとトリメリット酸とを反応させた生成物を使用する方法が示されている。確かに、この方法によれば、色調は良くなり、さらに熔融熱安定性もある程度は向上しているが、両者ともまだ十分なものではなく、さらなる改善が望まれている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記従来技術を背景になされたもので、その目的は、良好な色調を有し、熔融熱安定性に優れ、かつ、成形性が改善されたポリエステルの製造方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は、二官能性芳香族カルボン酸のエチレングリコールエステルおよび／またはその低重合体を触媒の存在下に重縮合反応させてポリエステルの製造方法を提供することにある。

$$\text{Ti}(\text{OR})_4 \quad \dots\dots (I)$$

10

20

30

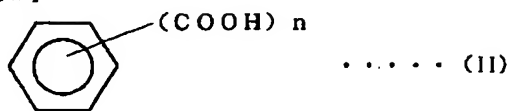
40

50

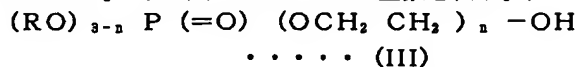
(式中、Rは炭素数2以上のアルキル基を示す。)

【0007】

【化2】



【0008】(式中、nは2~4の整数を表す。)



(式中、Rは水素原子または炭素数1以上のアルキル基、nは0~3の整数を示す。)

【0009】

【発明の実施の形態】本発明で使用する二官能性芳香族カルボン酸のエチレングリコールエステルおよび/またはその低重合体における二官能性芳香族カルボン酸としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ジフェニルメタンジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、β-ヒドロキシエトキシ安息香酸などが挙げられ、特にテレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸が好ましい。

【0010】上記の二官能性芳香族カルボン酸のエチレングリコールエステルおよび/またはその低重合体は、いかなる方法によって製造されたものであってもよい。通常、二官能性芳香族カルボン酸またはそのエステル形成性誘導体と、エチレングリコールまたはそのエステル形成性誘導体とを、加熱反応させることによって製造される。例えば、ポリエチレンテレフタレート原料であるテレフタル酸のエチレングリコールエステルおよび/またはその低重合体について説明すると、テレフタル酸とエチレングリコールとを直接エステル化反応させるか、テレフタル酸の低級アルキルエステルとエチレングリコールとをエステル交換反応させるか、またはテレフタル酸にエチレンオキサイドを付加反応させる方法が一般に採用される。

【0011】なお、上記の二官能性芳香族カルボン酸のエチレングリコールエステルおよび/またはその低重合体には、本発明の効果が実質的に損なわれない範囲内で、具体的には、全酸成分を基準として10モル%以下、好ましくは5モル%以下の範囲で共重合可能な他成分が含まれていてもよい。好ましく用いられる他成分としては、酸成分として、例えば、アジピン酸、セバシン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸などの脂肪族、脂環族の二官能性ジカルボン酸など、グリコール成分として、例えば、C₃以上のアルキレングリコール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、ネオペンチルグリコール、ビスフェノールA、ビスフェノールSの如き脂肪族、脂環族、芳香族のジオール化合物およびポリオ

キシアルキレングリコールなど、ヒドロキシカルボン酸として、例えば、β-ヒドロキシエトキシ安息香酸、p-オキシ安息香酸などが挙げられる。

【0012】本発明では、前述の二官能性芳香族カルボン酸のエチレングリコールエステルおよび/またはその低重合体を、触媒の存在下で重縮合反応させてポリエステルとする。重縮合反応の際には、上記触媒として上記一般式(I)で表される化合物(I)と上記一般式(II)で表される化合物(II)とをあらかじめ反応させたチタン化合物と、上記一般式(III)で表される特定の構造を有するリン化合物(III)とをモル比1/1~1/5であらかじめ反応させて得られる反応生成物を用いることが肝要であり、これにより良好な色調を有し、同時に溶融熱安定性にも優れたポリエステルを製造することができる。

【0013】化合物(I)である、アルキル基の炭素数が2以上のチタンアルコキサイドとしては、例えば、チタンテトラブトキシド、チタンテトライソプロポキシド、チタンテトラプロポキシド、チタンテトラエトキシドなどのチタンテトラアルコキシドや、オクタアルキトリチタネート、ヘキサアルキルジチタネートなどを挙げることができる。なかでも上記のチタンテトラアルコキシドが好ましく、特にチタンテトラブトキシド(TBT)が好ましい。

【0014】また、上記化合物(I)(チタンアルコキサイド)と反応させる上記化合物(II)としては、例えば、フタル酸、トリメリット酸、トリメシン酸、ヘミメリット酸、ピロメリット酸およびこれらの無水物が挙げられ、なかでもトリメリット酸が好ましく用いられる。

【0015】化合物(I)であるチタンアルコキサイド化合物と上記化合物(II)とを反応させる場合には、溶媒に、化合物(II)の一部または全部を溶解し、これに化合物(I)(チタンアルコキサイド化合物)を滴下し、0℃~200℃の温度で30分以上反応させればよい。この際の反応圧力は特に制限はなく、常圧で充分である。この際、使用する触媒としては、化合物(II)の一部または全部を溶解し得るものであれば任意に使用できるが、特にエタノール、エチレングリコール、ベンゼン、キシレンなどが好ましい。

【0016】この反応における化合物(I)(チタンアルコキサイド化合物)と化合物(II)とのモル比は広い範囲をとることができるが、化合物(I)(チタンアルコキサイド化合物)があまりに多いと、得られるチタン化合物から調製される反応生成物を触媒として製造されたポリエステルの色調が悪化したり、軟化点が低下したりする傾向がある。一方、化合物(I)(チタンアルコキサイド化合物)があまりに少なくなると、得られるチタン化合物から調製される反応生成物を触媒とした重縮合反応が進みにくくなる傾向がある。したがって、化合物(I)(チタンアルコキサイド化合物)1モルに対し

て、化合物(II)を0.5~2.5モル、好ましくは1.0~2.0モルの割合で反応させるのが望ましい。このようにして得られる芳香族多価カルボン酸チタンであるチタン化合物は、そのまま使用しても、アセトンなどによって再結精製して使用してもよい。

【0017】本発明においては、上記化合物(I)と化合物(II)とをあらかじめ反応させて得られるチタン化合物と、さらに上記一般式(III)で表されるリン化合物(III)との反応生成物を触媒として使用する。

【0018】上記一般式(III)で表されるリン化合物(III)は、下記一般式(IV)で表されるリン化合物(IV)をエチレングリコールと共に加熱反応させ、生成するアルコールを系外に除去することによって得られる。



(式中、Rは、水素原子または炭素数1以上のアルキル基を示す。)

【0019】以上に説明したチタン化合物と上記一般式(III)で表されるリン化合物(III)とを溶媒中で反応させることにより、本発明の反応生成物が得られる。溶媒については、どちらの化合物をも溶解することができる溶媒であれば特に限定されないが、目的とするポリエステルグリコール成分の溶液中で反応させることが望ましい。また、この反応の際、チタン化合物/リン化合物(III)のモル比は1/1~1/5、好ましくは1/1.5~1/4.5、さらに好ましくは1/2~1/4の範囲である。モル比が1/1を超えると、本発明の色相と耐熱性向上効果が小さくなる。一方、1/5未満では、重合反応が十分に進行し難くなる傾向がある。該チタン化合物とリン化合物(III)との反応は、通常の条件下で反応を行うことができるが、80℃以上で30分以上加熱する条件が、反応が確実に進むために好ましい。

【0020】本発明において、ポリエステルを製造する際の、触媒として添加される上記反応生成物の添加時期は、二官能性芳香族カルボン酸のエチレングリコールエステルおよび/またはその低重合体の重縮合反応が開始する初期の段階までであれば任意の段階でよい。また、その際の上記反応生成物(触媒)の添加量は、ポリエステルの全酸成分に対して、チタン原子換算で10~40mmol%、好ましくは15~30mmol%の範囲が好ましい。10mmol%未満であると、十分な重縮合反応速度が得られず、一方、40mmol%を超えると、それ以上の色調改善効果が発現せずロスとなるだけである。また、上記反応生成物(触媒)の添加方法は、従来公知の任意の方法を採用することができる。

【0021】なお、必要に応じてトリメチルホスフェートなどの安定剤を任意の段階で加えてもよく、酸化防止剤、紫外線吸収剤、難燃剤、蛍光増白剤、艶消剤、着色剤、消泡剤その他の添加剤などを配合してもよい。

【0022】

【実施例】以下、実施例で本発明を具体的に説明する

が、本発明はこの実施例に限定されるものではない。なお、実施例中の部および%は、特別な記載がない限り重量部および重量%を表し、また各測定値は下記の方法にしたがった。

【0023】(1) チタン含量

反応によって得られた反応生成物(触媒)中のチタン濃度は、リガク社製蛍光X線測定装置3270で測定した。

(2) 固有粘度

10 ポリマーの固有粘度は、35℃のオルソクロロフェノール溶液で測定した値から求めた。単位は、dl/gである。

(3) 色調(L値およびb値)

得られたポリマーをプレート状に成形し、140℃、2時間乾燥結晶化処理後、プレート表面の色調をハンター型色差計を用いて測定し、ハンターのL値およびb値を得た。L値は明度を示し数値が大きいほど明度が高いことを示し、b値はその値が大きいほど黄色の度合いが大きいことを示す。

20 【0024】(4) 熔融熱安定性(主鎖切断数)

ポリエステルペレットを外形10mm×内径8mm×長さ250mmのガラス試験管に入れ、窒素雰囲気下で290℃のバス中に15分間浸漬し、試験前後の固有粘度差より、ポリエステルポリマー1トンあたりのポリエステル主鎖の切断数(当量)を求めた。主鎖切断数(eq./ton)は下記式より求められる。

$$\text{主鎖切断数 (eq./ton)} = \left\{ \left[\frac{IV_1}{(3.07 \times 10^{-4})} \right]^{1.30} - \left[\frac{IV_2}{(3.07 \times 10^{-4})} \right]^{1.30} \right\} \times 10^6$$

30 (ただし、IV₁は290℃熱処理前の固有粘度、IV₂は290℃熱処理後の固有粘度を示す。)

【0025】(5) 成形性(紡糸口金異物高さ)

成形性の指標として、得られたポリエステルのチップとなし、これを290℃で溶融し、孔径0.15mmφ、孔数12個の紡糸口金から吐出し、600m/分で2日間紡糸し、口金異物の高さを測定した。この高さが大きいほど、成形性が悪いことを示す。

【0026】参考例1(触媒の調製)

エチレングリコール2.5部に無水トリメリット酸0.8部を溶解したのち、チタニテトラブトキシド(TBT)0.7部(無水トリメリット酸に対して1/2モル)を滴下し、空气中常圧下80℃に保持して60分間反応熟成させた。その後、常温に冷却し、アセトン15部を加え、析出物をNo.5ろ紙でろ過し、100℃で2時間乾燥させた。チタン含有量は11.5%であった。また、エチレングリコール42部にトリメチルホスフェート14部を溶解し、160℃で150分反応させた。このエチレングリコール溶液56部にさらにエチレングリコール90部を加えたのち、上記チタン化合物14部を溶解させ、120℃で30分間攪拌し、反応生成

物（触媒）の白色スラリーを得た。このスラリーのチタン含量は1.0%であった。

【0027】実施例1（ポリエステル製造）

テレフタル酸ジメチル194部、エチレングリコール124部および酢酸マンガン4水塩0.06部を精留塔付き反応層に入れ、常法に従ってエステル交換反応を行い、理論量のメタノールを留出させた。次いで、テレフタル酸のグリコールエステルおよび／またはその低重合体を精留塔付き重縮合用フラスコへ入れ、重縮合触媒として上記参考例1で調製した触媒スラリー0.95部

（テレフタル酸ジメチルに対して、チタン原子換算で20mmol%）を加え、温度285℃、常圧で30分、さらに30mmHgの減圧下で15分反応を進行させたのち、系内を徐々に減圧にし、撹拌下110分間反応させた。最終内温は285℃、最終内圧は0.37mmHgであり、得られたポリエチレンテレフタレート固有粘度は0.640であった。ポリマーの色調および溶融熱安定性を表1に示す。

【0028】実施例2～5、比較例1～4

チタン化合物とリン化合物（III）の反応において、触媒調製の際のチタン化合物／リン化合物（III）のモル比および／または触媒添加量を表1記載のごとく変更した以外は、実施例1と同様に実験を行なった。結果を表1に示す。

【0029】実施例6

テレフタル酸166部とエチレングリコール75部を常法に従いエステル化反応を行った。次いで、エステル化反応で得られた生成物を精留塔付き重縮合用フラスコへ入れ、重縮合触媒として上記参考例1で調製した触媒スラリー0.95部（テレフタル酸ジメチルに対して、チタン原子換算で20mmol%）を加え、温度285℃、常圧で30分、更に30mmHgの減圧下で15分反応を進行させたのち、系内を徐々に減圧にし、撹拌下

110分間反応させた。最終内温は285℃、最終内圧は0.37mmHgであり、得られたポリエチレンテレフタレートの固有粘度は0.640であった。結果を表1に示す。

【0030】比較例5

触媒としてTBTのみを用い、該触媒の添加量をテレフタル酸ジメチルに対してチタン原子換算で20mmol%となるよう触媒スラリーの濃度および添加量を調整した以外は、実施例1と同様に実験を行なった。結果を表1に示す。

【0031】参考例2（比較例6用触媒の調製）

トリメリット酸0.80部をエタノールに溶解したのち、TBTを0.64部を滴下し、空气中常圧の下80℃で保持して60分間熟成反応させた。反応熟成後、常温に冷却し、アセトン15部を加え、沈殿をろ取した。この触媒である析出物のチタン含量は、12%であった。

【0032】比較例6

触媒として、上記参考例2により調製したTBTとトリメリット酸との反応生成物を用い、該触媒（スラリー）の添加量をテレフタル酸ジメチルに対してチタン原子換算で20mmol%となるようスラリーの濃度および添加量を調整した以外は、実施例1と同様に実験を行なった。結果を表1に示す。

【0033】比較例7

触媒として三酸化アンチモンを用い、該触媒の添加量をテレフタル酸ジメチルに対して三酸化アンチモン濃度として27mmol%となるよう触媒（スラリー）の濃度および添加量を調整した以外は、実施例1と同様に実験を行った。結果を表1に示す。

【0034】

【表1】

| 9 | | 触媒 | | 生成ポリマー特性 | | | | | |
|---|---|----------------------------|---------|----------|-------|------|---------------------|--------------------------|--|
| | | モル比 | 添加量 | 固有粘度 | 色調 | | 主鎖切 | 口金異 | |
| | | チタン化合 物／リン化 合物 (III) | (mmol%) | (dl/g) | L | b | 断数 (eq./ ton) | 物高さ (μm) | |
| | 1 | 1/3 | 20 | 0.640 | 79 | -2.0 | 3.0 | 5 | |
| 実 | 2 | 1/1.5 | 20 | 0.640 | 79 | -1.9 | 3.4 | 7 | |
| 施 | 3 | 1/4.5 | 20 | 0.641 | 79 | -2.3 | 2.7 | 6 | |
| 例 | 4 | 1/3 | 10 | 0.639 | 79 | -2.2 | 2.3 | 6 | |
| | 5 | 1/3 | 30 | 0.639 | 78 | -1.9 | 3.6 | 7 | |
| | 6 | 1/3 | 20 | 0.640 | 80 | -2.0 | 3.0 | 8 | |
| | 1 | 1/0.5 | 20 | 0.640 | 76 | 2.5 | 5.7 | 9 | |
| | 2 | 1/5.5 | 20 | | 反応進まず | | | | |
| 比 | 3 | 1/3 | 5 | | 反応進まず | | | | |
| 較 | 4 | 1/3 | 45 | 0.640 | 76 | 2.3 | 5.0 | 9 | |
| 例 | 5 | - | 20 | 0.640 | 75 | 2.2 | 5.8 | 5 | |
| | 6 | - | 20 | 0.640 | 77 | 2.5 | 5.2 | 8 | |
| | 7 | - | 27 | 0.639 | 76 | -2.1 | 3.5 | 49 | |

【0035】

【発明の効果】本発明の方法によれば、色調に優れ、かつ熔融熱安定性に優れたポリエステルを製造することが

でき、さらに得られたポリエステルは長時間紡糸しても口金異物の発生量が非常に少なく、成形性に優れているという効果をも奏するものである。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J029 AA03 AB05 AC01 AC02 AC04
AD10 BA03 CB05A CB06A
CB10A CB12A CC05A CF08
CF15 DB11 ED07A HA01
HB01 HD01 JB171 JC581
JC591 JF321 KB04 KE03
4L035 GG02 HH10 JJ11 JJ15 JJ25